

明細書

シリコン系薄膜太陽電池

技術分野

本発明はシリコン系薄膜太陽電池に関し、特に、光入射側から見た光電変換層
5 の後方に光電変換層よりも屈折率の小さい層を配置することによって、光閉じ込め効果を発揮する薄膜太陽電池に関するものである。

背景技術

近年では薄膜太陽電池も多様化し、従来の非晶質薄膜太陽電池の他に結晶質薄
10 膜太陽電池も開発され、これらを積層したハイブリッド薄膜太陽電池も実用化されている。

薄膜太陽電池は、一般に、基板上に順に積層された第1電極、1以上の半
導体薄膜光電変換ユニット、および第2電極を含んでいる。そして、1つの
光電変換ユニットはp型層とn型層でサンドイッチされたi型層を含んでい
15 る。

i型層は実質的に真性の半導体層であって光電変換ユニットの厚さの大部分を占め、光電変換作用は主としてこのi型層内で生じる。このため、この
i型層は通常i型光電変換層または単に光電変換層と呼ばれる。光電変換層
は真性半導体層に限らず、ドーパされた不純物によって吸収される光の損失
20 が問題にならない範囲で微量にp型またはn型にドーパされた層であってもよい。光電変換層は光吸収のためには厚い方が好ましいが、必要以上に厚くすればその製膜のためのコストと時間が増大することになる。

他方、p型やn型の導電型層は光電変換ユニット内に拡散電位を生じさせる役目を果たし、この拡散電位の大きさによって薄膜太陽電池の重要な特性
25 の1つである開放電圧の値が左右される。しかし、これらの導電型層は光電変換に直接寄与しない不活性な層であり、導電型層にドーパされた不純物によって吸収される光は発電に寄与しない損失となる。したがって、p型とn型の導電型層は、十分な拡散電位を生じさせ得る範囲内であれば、できるだ

け小さな厚さにとどめておくことが好ましい。

ここで、上述のような $p-i-n$ ($n-i-p$) 型の光電変換ユニットまたは薄膜太陽電池は、それに含まれる p 型と n 型の導電型層が非晶質か結晶質かにかかわらず、その主要部を占める光電変換層が非晶質のものは非晶質ユニット
5 または非晶質薄膜太陽電池と称され、光電変換層が結晶質のものは結晶質ユニットまたは結晶質薄膜太陽電池と称される。

薄膜太陽電池の変換効率を向上させる方法として、2以上の光電変換ユニットを積層してタンデム型にする方法がある。この方法においては、薄膜太陽電池の光入射側に大きなバンドギャップを有する光電変換層を含む前方ユニ
10 ャニットを配置し、その後方に順に小さなバンドギャップを有する光電変換層を含む後方ユニットを配置することにより、入射光の広い波長範囲にわたって光電変換を可能にし、これによって太陽電池全体としての変換効率の向上が図られる。このようなタンデム型太陽電池の中でも、特に非晶質光電変換ユニットと結晶質光電変換ユニットを積層したものはハイブリッド薄膜太陽
15 電池と称される。

例えば、 i 型非晶質シリコンが光電変換し得る光の波長は長波長側において 800 nm 程度までであるが、 i 型結晶質シリコンはそれより長い約 1100 nm 程度の波長までの光を光電変換することができる。ただし、光吸収係数の大きな非晶質シリコン光電変換層は光吸収のためには $0.3\text{ }\mu\text{ m}$ 程度
20 以下の厚さでも十分であるが、光吸収係数の小さな結晶質シリコン光電変換層は長波長の光をも十分に吸収するためには $1.5\sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ 程度の厚さを有することが好ましい。すなわち、結晶質光電変換層は、通常は非晶質光電変換層に比べて $5\sim 10$ 倍程度の厚さを有することが望まれる。

非晶質シリコン単層の薄膜太陽電池においても、前述のハイブリッド薄膜
25 太陽電池においても、光電変換層の厚さをできるだけ小さく保つことが生産性の向上すなわち低コスト化の点からは望ましい。このため、光入射側から見て光電変換層の後方に光電変換層よりも屈折率の小さな層を配置して特定波長の光を有効に反射させる、いわゆる光閉じ込め効果を利用した構造が一

般的に用いられている。光入射側から見て光電変換層の後方に配置するとは、光電変換層に接してその裏面側に配置されていること、もしくは光電変換層の裏面に別の層を配置し、その層を挟んで裏面側に配置されていることを指す。

- 5 特開平 2-73672 号公報には、光入射側から、透光性第 1 電極、非晶質シリコン半導体薄膜（以下単に半導体薄膜と呼ぶ）、厚さ 1200 Å 未満の酸化亜鉛膜、不透光性第 2 電極（金属電極）が順に積層された太陽電池の構造を開示している。酸化亜鉛膜は、半導体薄膜と金属電極との界面に珪化物が生じて吸収ロスが増えるのを防止する作用を有する。また、酸化亜鉛膜と半導体薄膜との間に屈折率差があるため、酸化亜鉛膜の厚さを 1200 Å 未満、好ましくは 300～900 Å に限定すれば半導体薄膜／酸化亜鉛膜界面での反射率を向上させる効果を有する。このため、太陽電池の短絡電流密度が向上し、変換効率が向上する。しかしながら、酸化亜鉛膜はスパッタ、スプレーなどの手法で形成されるため、プラズマ CVD 法等で一般的に形成
- 10 される半導体薄膜とは別設備を用いる必要があり、設備コストがかかり、生産タクトも長くなるという問題が発生する。さらに、特に酸化亜鉛膜の形成にスパッタ法を用いる場合、下地半導体薄膜へのスパッタダメージによる性能低下を引き起こす可能性がある、という問題も発生する。また、前述の半導体薄膜は、実施例によれば p 型 a-SiC:H 膜、ノンドープ a-Si:H 膜、n 型 a-Si:H 膜からなっている。この場合、ノンドープ a-Si:H 膜内に十分な拡散電位を生じさせるためには、n 型 a-Si:H 膜の厚さとして一般的に 150～300 Å が必要であり、n 型 a-Si:H 膜を通過する際の光の吸収ロスが無視できない。
- 15 20

- 25 特開平 4-167473 号公報には、光入射側から順に、透明電極／一導電型非晶質半導体層／真性非晶質半導体層／非晶質シリコンオキシナイトライドまたは非晶質酸化シリコン（以下、a-SiON または a-SiO と記す）／金属酸化物層／高反射金属層／基板の構造を開示している。ただし、この a-SiON（a-SiO）層は、金属酸化物層上に非晶質半導体層を

形成する際に生じ得る、金属酸化物層の還元による吸収ロスを増加を防止する目的で形成されており、 $a-SiON$ ($a-SiO$) 層と真性非晶質半導体層との屈折率差を利用して光閉じ込めを行えるとの記載はない。具体的には実施例において $a-SiON$ ($a-SiO$) 層の厚さを 200 \AA と薄く設定しているため、十分な光閉じ込め効果が期待できない。

特開平 6-267868 号公報には、 $CO_2 / (SiH_4 + CO_2)$ の値が 0.6 以下である原料ガスの分解によることを特徴とする、シリコンの微結晶相を含む $a-SiO$ の成膜方法を開示している。この膜は 10^{-6} S/cm 以上の高い光導電率と低い吸収係数を示しており、非晶質シリコン系太陽電池の窓層に適していると記載されている。ただし、得られた膜の屈折率に関する記載はなく、さらに、その膜を光入射側から見て太陽電池の光電変換層の後方に配置し得るとの記載もない。本発明者らは、上記文献で得られた知見を元に $p-i-n$ 型シリコン系薄膜太陽電池の n 型層に、 SiH_4 、 CO_2 、 H_2 および PH_3 を反応ガスに用いた高周波プラズマ CVD 法によるシリコンオキサイド層を適用することを検討した。その結果、シリコンオキサイド層を光電変換層の後方に配置し、 CO_2 / SiH_4 比を大きくする等の手法により、層中酸素量を増やして光電変換層との屈折率の差を大きくすれば、光閉じ込め効果が発揮され太陽電池の短絡電流が増大することを見出した。しかしながら、単に n 型層としてシリコンオキサイドを用いるだけでは、太陽電池の直列抵抗が大きくなり、変換効率が低下してしまうという問題点があった。これはシリコンオキサイドと、裏面電極の一部である ZnO 等の金属酸化物層との接触抵抗に起因すると考えられる。

このように、従来の技術ではシリコンオキサイドを代表とするシリコン系低屈折層と裏面電極の間に生じる接触抵抗に伴うと考えられる、太陽電池の直列抵抗の問題が解決されていなかった。

25 発明の開示

上述のような状況に鑑み、本発明は、光電変換層に比べて低い屈折率を有する層を、光電変換層の形成と別種の設備を用いることなく、光入射側から見て光電変換層の後方に配置することにより、十分な光閉じ込め効果を発揮でき、かつそ

のような低い屈折率を有する層が配置されていても太陽電池の直列抵抗を小さく保つことができる、高効率かつ低コストでシリコン系薄膜太陽電池を提供することを目的としている。

5 本発明によるシリコン系薄膜太陽電池は、光入射側から見て光電変換層の後方にシリコン系低屈折率層、シリコン系界面層が順に配置されたことを特徴とするシリコン系薄膜太陽電池である。

シリコン系低屈折率層は光電変換層内に拡散電位を生じさせる役割を果たし、不純物により p 型または n 型にドーピングされた層である。シリコン系低屈折率層は、その表面で光を有効に光電変換層側に反射させ、かつその層中での光の吸収ロス
10 をできる限り小さく保つため、波長 600 nm における屈折率が 2.5 以下であって、かつその厚さが 300 Å 以上であることが好ましい。シリコン系低屈折率層は、シリコンオキシサイドを代表とする、シリコンと酸素等の元素から成る合金層であり、その層中に占めるシリコンを除く最多構成元素の割合が、25 原子%
15 以上であることが好ましく、また、光電変換層と同種の製法、すなわち高周波プラズマ CVD 等の方法で形成されることが好ましい。シリコン系低屈折率層は、その層自体の厚さ方向の抵抗を小さくするため、その層中に結晶質シリコン成分を含むことが好ましい。

シリコン系界面層は、シリコンを主成分とする導電型層である。シリコン系界面層は光電変換層内の拡散電位の発生に寄与する必要がないため、その層における光吸収損失をできるだけ小さく保つために、厚さが 150 Å 以下であることが
20 好ましく、より好ましくはその厚さを 100 Å 以下とすることが望ましい。さらに、裏面電極との接触抵抗を小さく保つために、その層中に結晶質シリコン成分を含むことが好ましい。

本発明者らは、シリコン系低屈折率層を光電変換層の後方に配置した場合に生
25 ずる、太陽電池の直列抵抗が増大する問題を解決するため、最適な太陽電池の構造を鋭意検討した。その結果、シリコン系低屈折率層の後方に薄いシリコン系界面層を配置し、その後方に配置された金属酸化物層を含む裏面電極層との接触抵抗を改善することにより、太陽電池の直列抵抗が小さくなり、変換効率が改善さ

れることを見出した。

本発明においては、シリコン系低屈折率層と裏面電極層との間に配置されたシリコン系界面層は、シリコン系低屈折率層、裏面電極層のいずれとも小さな接触抵抗を有し、その結果、太陽電池の直列抵抗を小さくしていると考えられる。特に、図1に示すようにシリコン系低屈折率層としてシリコンオキサイドを用い、その層中酸素量を増やして屈折率を2.5以下にまで下げた場合、シリコン系低屈折率層と裏面電極層の接触抵抗を下げるのは困難であるが、このような問題もシリコン系界面層を挿入することにより解決される。従って、シリコン系低屈折率層を光閉じ込めに最適な厚さと屈折率に設計できる。しかもシリコン系低屈折率層の屈折率は製膜条件を変更するだけで容易に調整できるため、屈折率を膜厚方向で周期的に変化させるなど、より精緻な光学設計による光閉じ込め効果の増大も期待できる。

以下に、本発明の実施の形態としてのシリコン系薄膜太陽電池を、図2を参照しつつ説明する。

透光性基板1の上に透明電極層2が形成されている。透光性基板1としては、ガラス、透明樹脂等から成る板状部材やシート状部材が用いられる。透明電極層2は SnO_2 、 ZnO 等の導電性金属酸化物から成ることが好ましく、CVD、スパッタ、蒸着等の方法を用いて形成されることが好ましい。透明電極層2はその表面に微細な凹凸を有することにより、入射光の散乱を増大させる効果を有することが望ましい。透明電極層2の上には非晶質光電変換ユニット3が形成される。非晶質光電変換ユニット3は非晶質p型シリコンカーバイド層3p、ノンドープ非晶質i型シリコン光電変換層3i、n型シリコン系界面層3nから成り立っている。非晶質光電変換ユニット3の上に結晶質光電変換ユニット4が形成されている。非晶質光電変換ユニット3、および結晶質光電変換ユニット4（以下、この両方のユニットをまとめて単に光電変換ユニットと称する）の形成には高周波プラズマCVD法が適している。光電変換ユニットの形成条件としては、基板温度 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $30 \sim 1500 \text{ Pa}$ 、高周波パワー密度 $0.01 \sim 0.5 \text{ W/cm}^2$ が

好ましく用いられる。光電変換ユニット形成に使用する原料ガスとしては、 SiH_4 、 Si_2H_6 等のシリコン含有ガスまたは、それらのガスと H_2 を混合したものが用いられる。光電変換ユニットにおけるp型またはn型層を形成するためのドーパントガスとしては、 B_2H_6 または PH_3 等が好ましく用いられる。

結晶質光電変換ユニット4は結晶質p型シリコン層4p、結晶質i型シリコン光電変換層4i、n型シリコン系低屈折率層4on、およびn型シリコン系界面層4nから成り立っている。n型シリコン系低屈折率層4onとしてはシリコンオキサイドが代表的に用いられ、その場合使用する原料ガスとしては、 SiH_4 、 H_2 、 CO_2 、 PH_3 の混合ガスが適している。シリコン系低屈折率層4onには結晶質シリコン成分が含まれていてもよいし、含まれていなくてもよい。シリコン系低屈折率層4onの波長600nmにおける屈折率として2.5以下が好ましく用いられる。シリコン系低屈折率層4on中の層中に占めるシリコンを除く最多構成元素の割合として25原子%以上が好ましく用いられる。シリコン系低屈折率層4onの厚さは300Å以上が好ましく用いられ、より好ましくは500～900Åが用いられる。シリコン系低屈折率層4onとしてシリコンオキサイドを用いた場合、層中に占める酸素の割合または、その屈折率を実現するためには、 CO_2/SiH_4 のガス比として、2～10程度が用いられる。シリコン系低屈折率層4onは膜厚方向に屈折率が一定でもよく、途中で屈折率が変化していてもよい。さらに、屈折率が周期的に増減するようになっていてもよい。なお、図2では光入射側から見て結晶質i型シリコン光電変換層4iの後方に、結晶質i型シリコン光電変換層4iに接してn型シリコン系低屈折率層4onが配置される構造を示しているが、結晶質i型シリコン光電変換層4iとn型シリコン系低屈折率層4onの間にn型シリコン層等の別の層が挟まれて配置されていてもよい。また、シリコン系低屈折率層4onとしては、シリコンオキサイドの代わりに、シリコンナイトライド、シリコンカーバイド、シリコンオキシナイトライド、シリコンオキシカーバイド等、シリコンに窒素、炭

素、酸素のいずれか一つ以上の元素が含まれる層であってもよい。

n型シリコン系低屈折率層4o n上にn型シリコン系界面層4nが形成される。n型シリコン系界面層4nには主として結晶質シリコンが用いられる。n型シリコン系界面層4nは、n型シリコン系低屈折率層4o nと裏面電極5の接触抵抗を改善する目的で用いられ、この層における光吸収ロスを最小限にとどめるためにできるだけ小さな厚さを有することが望ましい。具体的には150 Å以下、より好ましくは100 Å以下の厚さが用いられる。さらに、n型シリコン系界面層4nには1~10² S/cm程度の導電率を有するものが用いられ得る。n型シリコン系界面層4nには酸素、炭素、窒素のいずれか一つ以上の元素が、裏面電極5との接触抵抗を増大させない程度に含まれていてもよい。

n型シリコン系界面層4nの上には裏面電極5が形成される。裏面電極5は透明反射層5tと裏面反射層5mとから成る。透明反射層5tにはZnO、ITO等の金属酸化物が用いられ、裏面反射層5mにはAg、Alまたはそれらの合金が好ましく用いられる。裏面電極5の形成においては、スパッタ、蒸着等の方法が好ましく用いられる。なお、図2にはハイブリッド薄膜太陽電池の構造を記載しているが、光電変換ユニット4は必ずしも2つである必要はなく、非晶質または結晶質のシングル構造、3層以上の積層型太陽電池構造であってもよい。さらに、図2は透光性基板上に光電変換層、シリコン系低屈折率層、n型シリコン系界面層が順に配置された構造を示しているが、金属等の導電性基板上または絶縁基板上に、n型シリコン系界面層、シリコン系低屈折率層、光電変換層が順に堆積された、いわゆる逆タイプの構造であってもよい。

なお、本発明は、国等の委託研究の成果に係る特許出願（日本国、平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発委託事業」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）に該当するものである。

図面の簡単な説明

図 1 シリコン系低屈折率層の層中酸素量と屈折率の関係を表す図である。

図 2 本発明によるシリコン系低屈折率層を含む薄膜太陽電池の模式的断面図である。

5 図 3 各実施例および比較例にて作製したハイブリッド薄膜太陽電池の模式的断面図である。

図 4 実施例 1 および比較例 1 で作製した太陽電池の裏面電極をエッチング除去して露出した表面から光を入射して測定した反射スペクトルを表す図である。

10 図 5 シリコン系低屈折率層の屈折率とハイブリッド薄膜太陽電池の変換効率の関係を表す図である。

図 6 シリコン系低屈折率層の厚さとハイブリッド薄膜太陽電池の変換効率の関係を表す図である。

15 図 7 実施例 1 で得られた本発明のシリコン系薄膜太陽電池の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真による拡大断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明によるシリコン系薄膜太陽電池として実施例 1、2 および 3 を、図 3 を参照しつつ、比較例 1 および 2 と比較しながら説明する。

20 (実施例 1)

図 3 は、各実施例及び各比較例にて作製したハイブリッド薄膜太陽電池を模式的に示す断面図である。

まず、0.7 mm 厚の青板ガラスから成る透光性基板 1 の一主面上に、 SnO_2 からなる表面に微細な凹凸構造を有する透明電極層 2 を熱 CVD 法により形成した。

次に、非晶質光電変換ユニット 3 を形成するために、透明電極層 2 が形成された透光性基板 1 を高周波プラズマ CVD 装置内に導入し、所定の温度に加熱した後、厚さ 160 Å の非晶質 p 型シリコンカーバイド層 3 p、厚さ 3000 Å のノ

ンドープ非晶質 i 型シリコン光電変換層 3 i、及び厚さ 300 Å の n 型シリコン層 3 n を順次積層した。

さらに、結晶質光電変換ユニット 4 を形成するために、プラズマ CVD 装置を用いて、厚さ 150 Å の p 型結晶質シリコン層 4 p、厚さ 1.4 μm の結晶質 i 型シリコン光電変換層 4 i、厚さ 600 Å の n 型シリコン系低屈折率層 4 o n、及び厚さ 50 ~ 70 Å の n 型結晶質シリコン系界面層 4 n を順次積層した。その際の n 型シリコン系低屈折率層 4 o n の製膜条件は、基板製膜面 - 電極間距離 10 ~ 15 mm、圧力 350 ~ 1300 Pa、高周波パワー密度 0.1 ~ 0.13 W/cm²、SiH₄/CO₂/PH₃/H₂ 流量を各々 15/120/0.5/9000 sccm とした。また、これと同一の製膜条件でガラス上に 2500 Å 堆積した n 型シリコン系低屈折率層の分光エリプソメトリにより測定した屈折率は、波長 600 nm において 1.9 であった。一方、n 型シリコン系界面層 4 n の製膜条件は、基板製膜面 - 電極間距離 10 ~ 15 mm、圧力 350 ~ 1300 Pa、高周波パワー密度 0.11 W/cm²、SiH₄/PH₃/H₂ 流量を各々 20/0.5/2500 sccm とした。また、これと同一の製膜条件でガラス上に 2500 Å 堆積した n 型シリコン系界面層の導電率は 12 S/cm であった。

その後、裏面電極 5 として厚さ 300 Å の ZnO から成る透明反射層（図示せず）と厚さ 2000 Å の Ag から成る裏面反射層（図示せず）を DC スパッタ法によって形成した。

さらに、透明電極層 2 を残して非晶質光電変換ユニット 3、結晶質光電変換ユニット 4、及び裏面電極 5 を島状に分離するために、YAG 第 2 高調波パルスレーザーを透光性基板 1 に照射することにより複数の裏面電極層分離溝 5 a を形成した。図示はしていないが、裏面電極層分離溝 5 a と垂直に交差する複数の裏面電極層分離溝をも形成することにより、島状の分離領域を形成した。さらに、1 本の裏面電極層分離溝 5 a に隣接して島状の分離領域の外側にさらに裏面電極層分離溝を形成し、その内部に半田を浸透させて透明電極層 2 とのコンタクト領域 6 を形成することにより、ハイブリッド薄膜太陽電池を作製した。このハイブリッド薄膜太陽電池は有効面積が 1 cm² であり、実施例 1 では 1 枚の基板上に上記

の太陽電池を合計 25 個作製した。

実施例 1 で作製したハイブリッド薄膜太陽電池に、スペクトル分布 AM1.5、エネルギー密度 100 mW/cm^2 の擬似太陽光を、測定雰囲気及び太陽電池の温度が $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の下で照射し、透明電極層 2 にコンタクト領域 6 を通じて接触させた正極プローブ 7 と裏面電極 5 に接触させた負極プローブ 8 の間の電圧及び電流を測定することで、薄膜太陽電池の出力特性を測定した。表 1 に実施例 1 で作製した 25 個のハイブリッド薄膜太陽電池の平均性能を示す。

太陽電池の一部を硝酸水溶液に浸し、裏面電極 5 をエッチング除去して n 型シリコン系界面層 4n を露出させた。この状態で n 型シリコン系界面層 4n 側から光を照射して測定した反射スペクトルを図 4 に示す。次に反応性イオンエッチング (RIE) 法により n 型シリコン系界面層 4n を除去し、n 型シリコン系低屈折率層 4on を露出させた。このシリコン系低屈折率層を分光エリプソメトリにより測定したときの屈折率は、波長 600 nm において 1.93 であった。また、X線光電子分光法 (XPS) で測定したシリコン系低屈折率層中の酸素量は 48 原子%であった。

(実施例 2)

実施例 2 においては、実施例 1 とほぼ同様の工程を実施したが、n 型シリコン系低屈折率層 4on の製膜条件のみを変化させ、波長 600 nm における屈折率を 1.65 ~ 2.65 の範囲で変化させた点が、実施例 1 とは異なっていた。シリコン系低屈折率層の屈折率とハイブリッド薄膜太陽電池の変換効率との関係を図 5 に示す。

(実施例 3)

実施例 3 においては、実施例 1 とほぼ同様の工程を実施したが、n 型シリコン系低屈折率層 4on の厚さを $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ の範囲で変化させた点が実施例 1 と異なっていた。シリコン系低屈折率層の厚さと得られたハイブリッド薄膜太陽電池の変換効率との関係を図 6 に示す。

(比較例 1)

比較例 1 においては、以下の点のみが実施例 1 と異なっていた。n 型シリコン

系低屈折率層 4 o n と n 型結晶質シリコン系界面層 4 n を順次積層する代わりに、厚さ 150 Å の n 型結晶質シリコン層と厚さ 600 Å の ZnO 層を順次積層した。ZnO 層の製膜は DC スパッタ法により行った。また、これと同一の製膜条件でガラス上に 2500 Å 堆積した ZnO 層を分光エリプソメトリにより測定した屈折率は、波長 600 nm において 1.9 であった。表 1 に比較例 1 で作製した 25 個のハイブリッド薄膜太陽電池の平均性能を示す。また、比較例 1 にて作製した太陽電池の一部を硝酸水溶液に浸し、裏面電極 5 をエッチング除去して n 型結晶質シリコン層を露出させた。この状態で n 型結晶質シリコン層側から光を照射して測定した反射スペクトルを図 4 に示す。

10

表 1

	結晶質光電変換ユニットの構成 (p 型結晶質 Si 層より上の層のみを示す)	平均太陽電池性能			
		開放電圧 (V)	短絡電流 (mA)	曲線因子	変換効率 (%)
実施例 1	i 型結晶質 Si 層/n 型シリコン系低屈折率層/ n 型シリコン系界面層/ZnO 層	1.375	11.86	0.725	11.82
比較例 1	i 型結晶質 Si 層/n 型シリコン層/ZnO 層	1.374	11.39	0.739	11.57
比較例 2	i 型結晶質 Si 層/n 型シリコン系低屈折率層/ ZnO 層	1.378	11.74	0.696	11.26

(比較例 2)

比較例 2 においては、n 型シリコン系低屈折率層 4 o n 上の n 型シリコン系界面層 4 n の形成を省略した点のみが実施例 1 と異なっていた。表 1 に比較例 2 で作製した 25 個の集積化ハイブリッド薄膜太陽電池の平均性能を示す。

実施例 1 と比較例 1 の比較から、実施例 1 においては比較例 1 よりも短絡電流が 4 % 以上改善されていることがわかる。これは、実施例 1 においては、結晶質 i 型シリコン光電変換層 4 i の後方に到達した光の大半が結晶質 i 型シリコン光電変換層 4 i と n 型シリコン系低屈折率層 4 o n の界面で結晶質 i 型シリコン光電変換層 4 i 側に反射され、光吸収ロスの大い n 型結晶質シリコン系界面層 4 n を光が通過する割合が小さいのに対して、比較例 1 においては結晶質 i 型シリ

20

コン光電変換層 4 i の後方に n 型結晶質シリコン層と ZnO 層が順次積層されており、光吸収ロスの大い n 型結晶質シリコン層を光が通過する割合が大いいためである。加えて、実施例 1 においては比較例 1 のプロセス中で生じるような ZnO 層のスパッタ時の下地結晶質シリコン層へのダメージを防止できるためである。

次に、実施例 1 と比較例 2 の比較から、実施例 1 においては比較例 2 よりも曲線因子が 5 % 程度改善されていることがわかる。これは、実施例 1 においては、n 型シリコン系低屈折率層 4 o n と透明反射層 5 t の間に n 型結晶質シリコン系界面層 4 n を挿入することにより、太陽電池の直列抵抗が改善されているためである。

図 4 に示す、太陽電池特性測定時の光入射側と逆方向から光を照射して測定した反射スペクトルの測定結果から、裏面電極 5 をエッチング除去すれば、結晶質 i 型シリコン光電変換層 4 i の後方に、それよりも屈折率の小さいシリコン系低屈折率層 4 o n が配置されているか否かが検知可能であることがわかる。

図 5 に示す実施例 2 の結果から、シリコン系低屈折率層の屈折率には最適値があり、屈折率は 2.5 以下が好ましいことがわかる。この条件は、図 1 より層中酸素量 2.5 原子%以上に対応していることがわかる。これは、屈折率が 2.5 を超える場合には隣接する結晶質 i 型シリコン光電変換層との屈折率差が小さく光閉じ込め効果が小さいためである。また、図 6 に示す実施例 3 の結果から、シリコン系低屈折率層の厚さには最適値があり、厚さ 300 Å 以上が好ましいことがわかる。

以上のことから、本発明によれば、光電変換層よりも低い屈折率を有するシリコン系低屈折率層を、光電変換層の形成と別種の設備を用いることなく、光入射側から見て光電変換層の後方に形成することができるため、低コストで十分な光閉じ込め効果を発揮できる。さらにシリコン系低屈折率層の後方に薄いシリコン系界面層を配置することで太陽電池の直列抵抗を小さく保つことができる。この結果、高効率かつ低コストでシリコン系薄膜太陽電池を提供することができる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、光電変換層よりも低い屈折率を有するシリコン系低屈折率層を、光電変換層の形成と別種の設備を用いることなく、光入射側から見て光電変換層の後方に形成することができるため、低コストで十分な光閉じ込め効果を発揮できる。さらにシリコン系低屈折率層の後方に薄いシリコン系界面層を配置することで太陽電池の直列抵抗を小さく保つことができる。

この結果、高効率かつ低コストでシリコン系薄膜太陽電池を提供することができる。

10

15

20

25

請求の範囲

1. 光入射側から見て光電変換層の後方に導電型シリコン系低屈折率層、シリコン系界面層が順に配置されていることを特徴とするシリコン系薄膜太陽電池。

5 2. 前記シリコン系低屈折率層の波長 600 nm における屈折率が 2.5 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

3. 前記シリコン系低屈折率層中に占める、シリコンを除く最多構成元素の割合が 25 原子%以上であることを特徴とする、請求項 1 ないし 2 に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

10 4. 前記最多構成元素は酸素であることを特徴とする、請求項 3 に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

5. 前記シリコン系低屈折率層の厚さが 300 Å 以上であることを特徴とする、請求項 1 ないし 4 に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

6. 前記シリコン系低屈折率層は、その層中に結晶質シリコン成分を含むことを特徴とする、請求項 1 ないし 5 に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

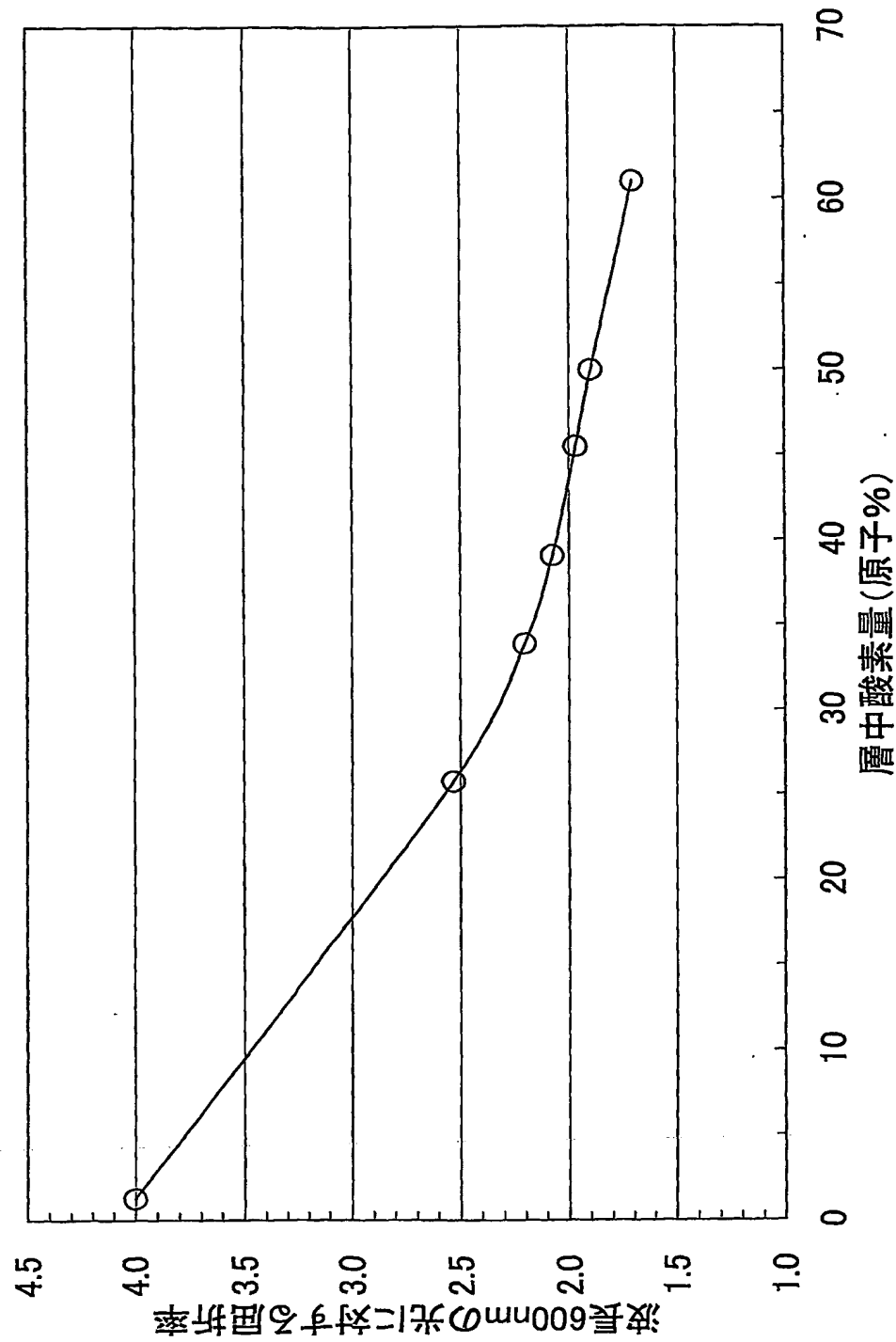
15 7. 前記シリコン系界面層の厚さが 150 Å 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

8. 前記シリコン系界面層は、その層中に結晶質シリコン成分を含むことを特徴とする、請求項 7 に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

20

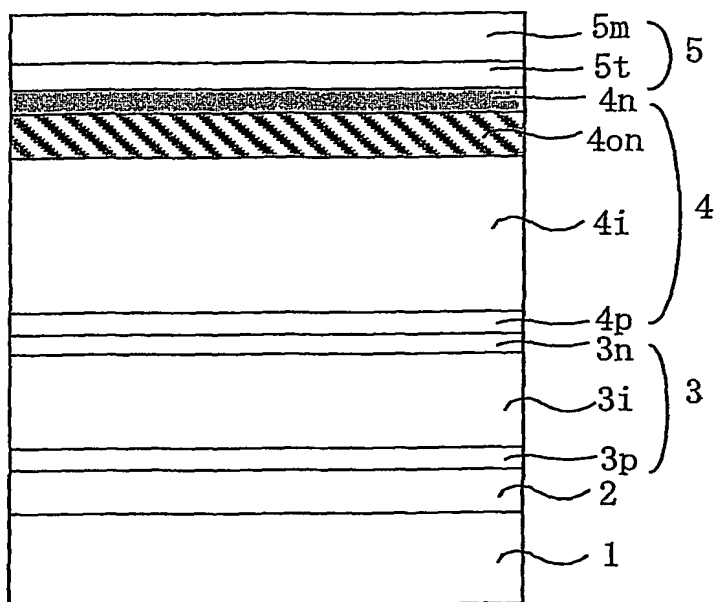
25

第1図



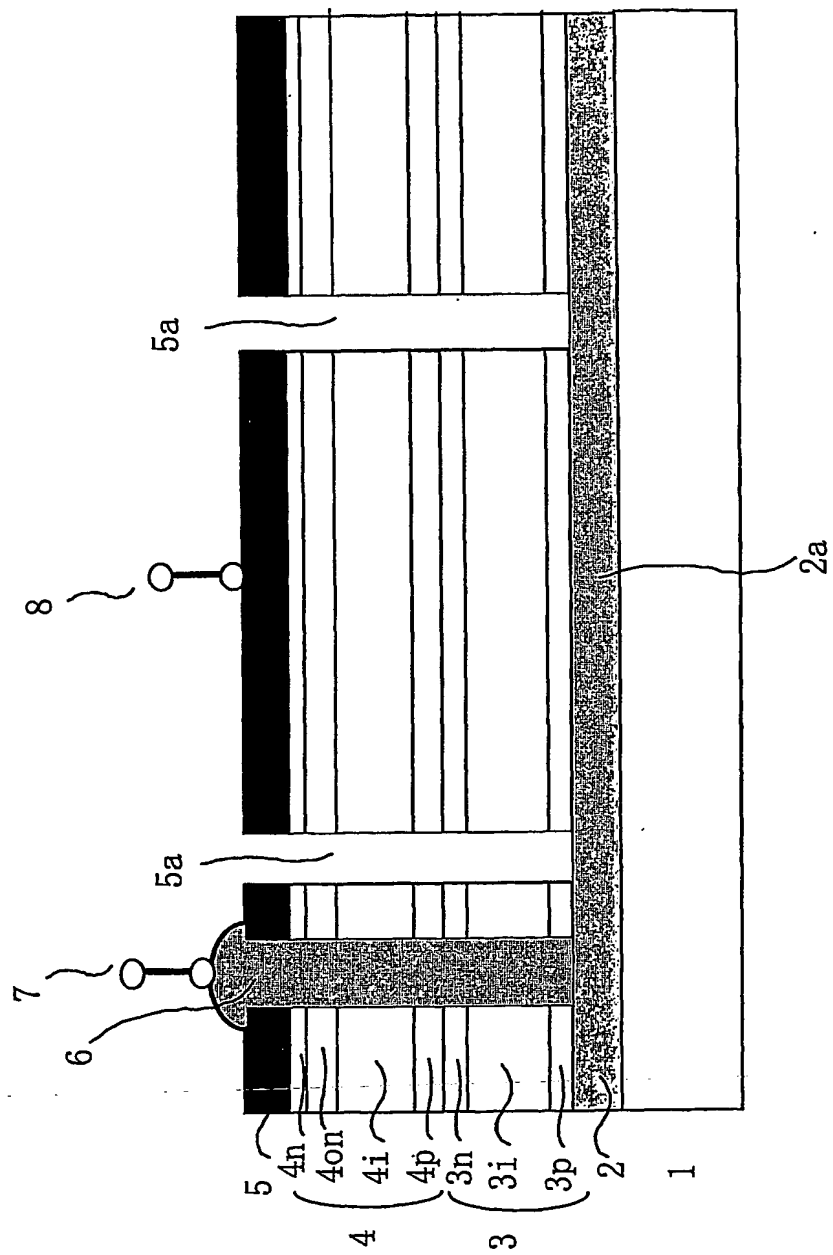
2 / 7

第 2 図



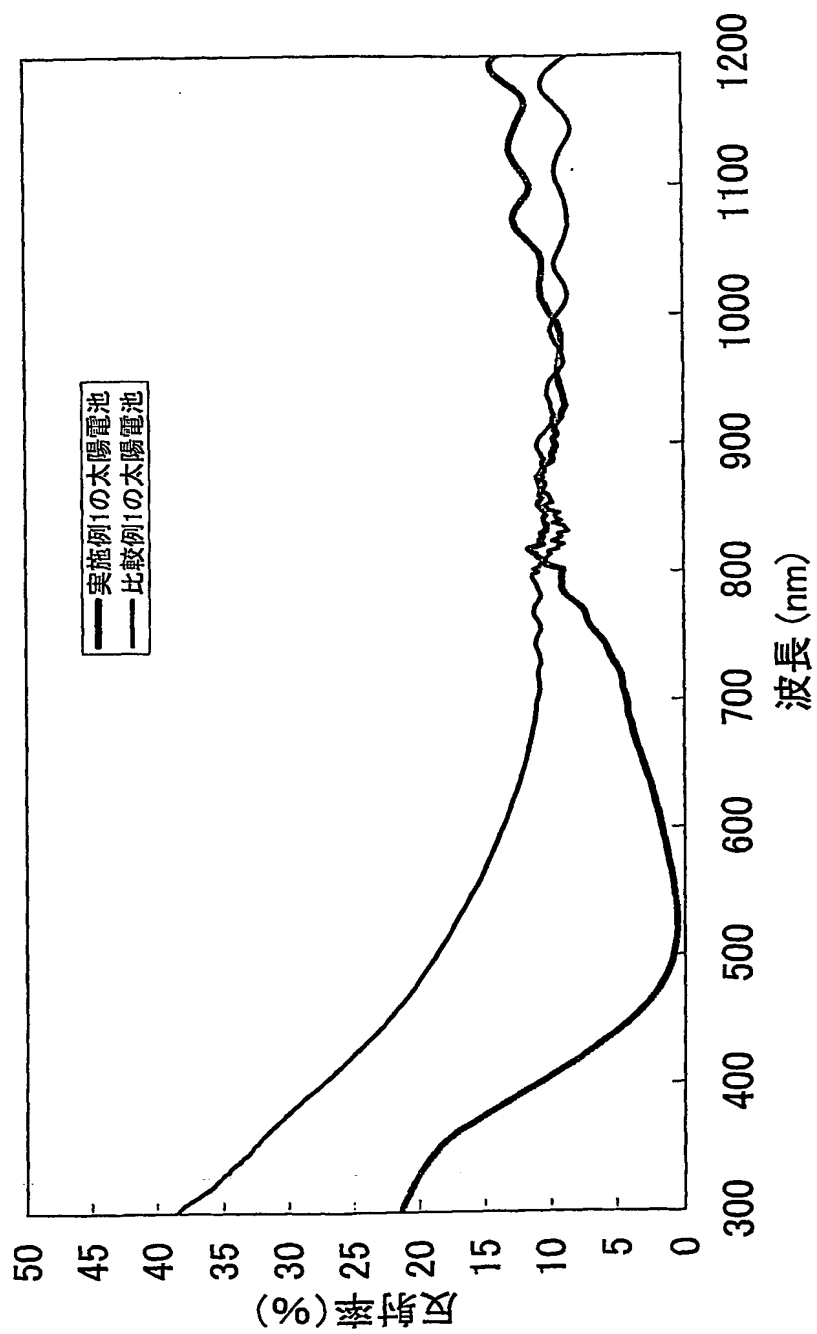
3 / 7

第3図

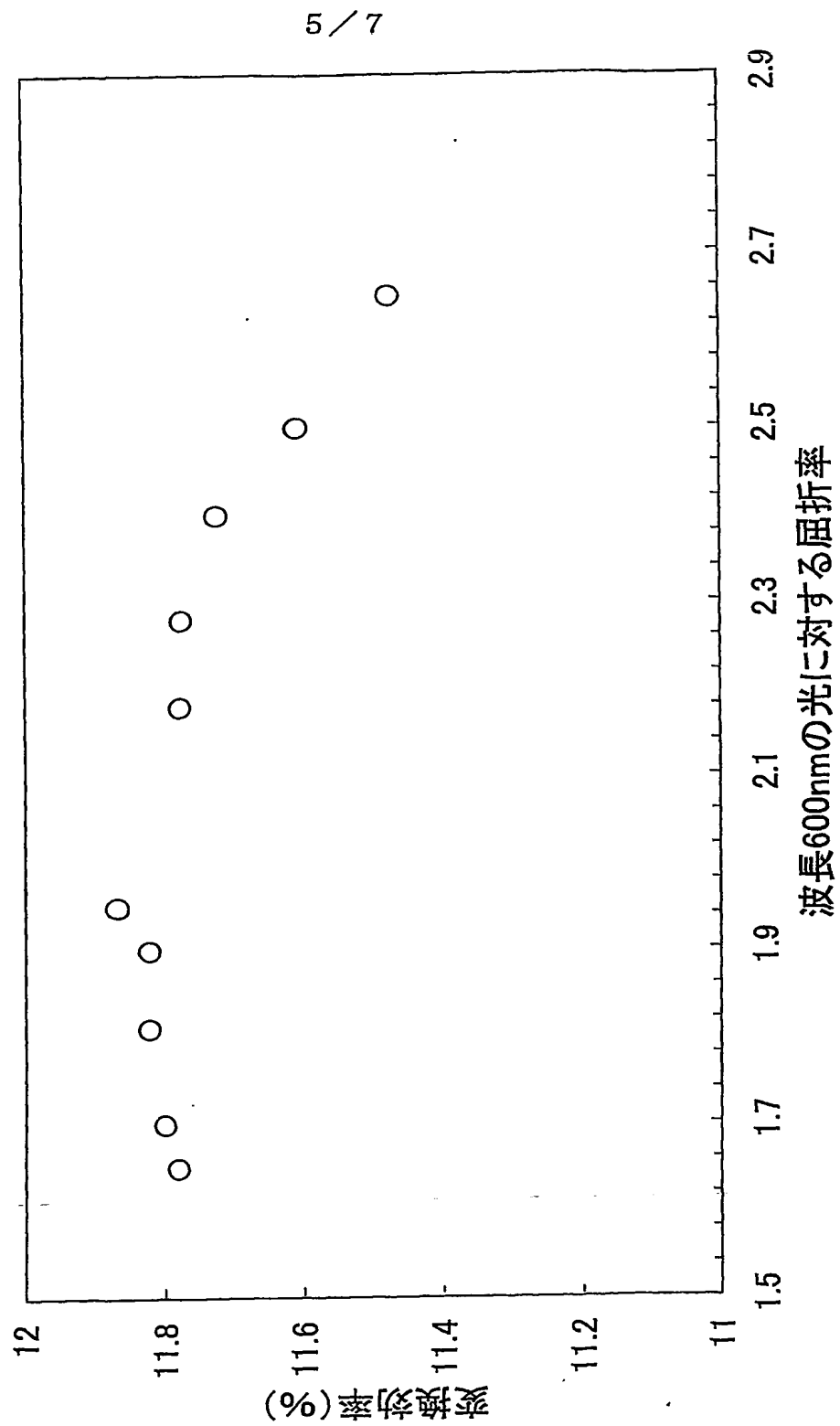


4 / 7

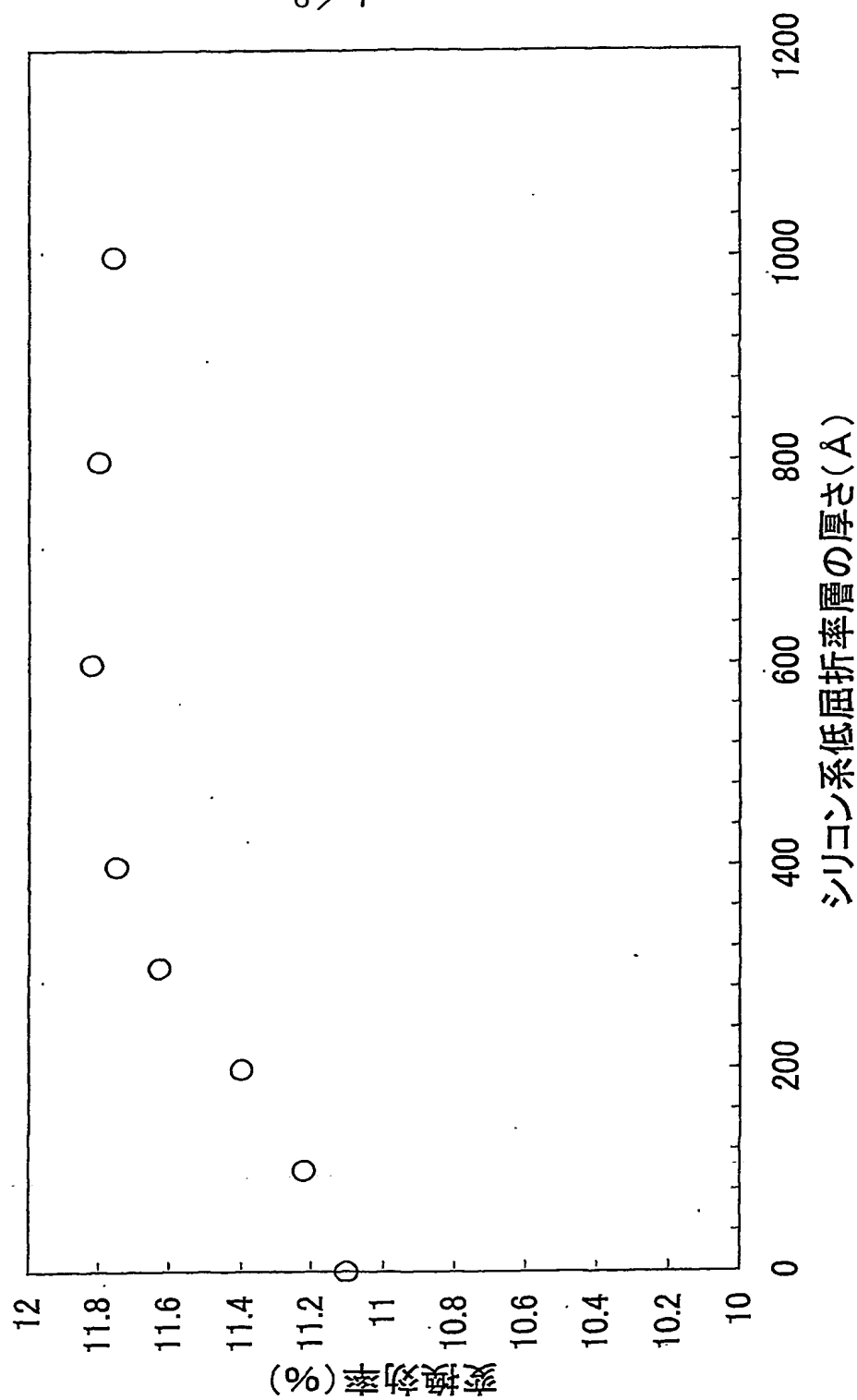
第4図



第5図

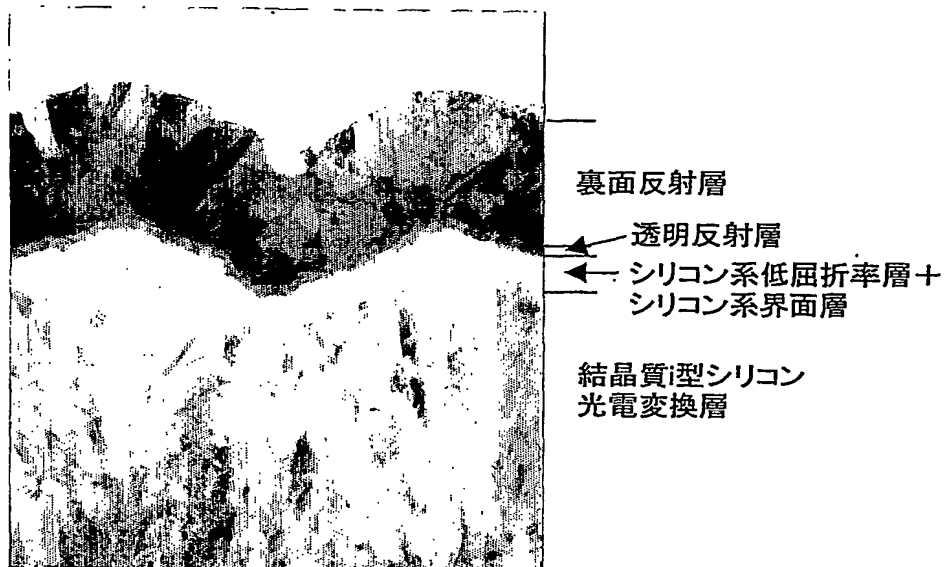


第6図



7/7

第7図



0.5 μ m

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L31/075

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L31/04-31/078

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 63-120476 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 May, 1988 (24.05.88), & FR 2602913 A & US 4776894 A	1-8
Y	JP 2000-269528 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 29 September, 2000 (29.09.00), & US 6384319 B	1-8
Y A	JP 2000-138384 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 16 May, 2000 (16.05.00), (Family: none)	1-4, 7-8 5-6
A	JP 2001-203374 A (Kabushiki Kaisha Fuji Denki Sogo Kenkyusho), 27 July, 2001 (27.07.01), (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 August, 2004 (11.08.04)

Date of mailing of the international search report

31 August, 2004 (31.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010248

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-267868 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 22 September, 1994 (22.09.94), & DE 4408791 A & US 5507881 A	1-8
A	JP 62-234379 A (Kaneka Corp.), 14 October, 1987 (14.10.87), & AU 7102687 A & EP 241226 A & CN 87102619 A & US 4926230 A & CA 1295401 A	1-8
P,X P,Y T	JP 2003-258297 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 12 September, 2003 (12.09.03), (Family: none)	1-4, 6, 8 5, 7 1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ H01L31/075			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ H01L31/04-31/078			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 63-120476 A (三洋電機株式会社) 1988.05.24 & FR 2602913 A & US 4776894 A	1-8	
Y	JP 2000-269528 A (富士電機株式会社) 2000.09.29 & US 6384319 B	1-8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 11.08.2004		国際調査報告の発送日 31.8.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 浜田 聖司	2K 9207
		電話番号 03-3581-1101 内線 3253	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2000-138384 A (三洋電機株式会社) 2000. 05. 16 (ファミリーなし)	1-4, 7-8 5-6
A	JP 2001-203374 A (株式会社富士電機総合研究所) 2001. 07. 27 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-267868 A (富士電機株式会社) 1994. 09. 22 & DE 4408791 A & US 5507881 A	1-8
A	JP 62-234379 A (鐘淵化学工業株式会社) 1987. 10. 14 & AU 7102687 A & EP 241226 A & CN 87102619 A & US 4926230 A & CA 1295401 A	1-8
PX PY T	JP 2003-258297 A (富士電機株式会社) 2003. 09. 12 (ファミリーなし)	1-4, 6, 8 5, 7 1-8